

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

SAD  
#7

S-17-02

JCS  
U.S. PTO  
19/035248



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載さ  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-000734

出 願 人

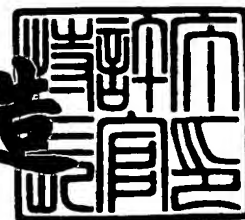
Applicant(s):

日本特殊陶業株式会社

2001年 8月24日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3076704

【書類名】 特許願

【整理番号】 P6883NT

【提出日】 平成13年 1月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G01N 27/417  
H01M 8/06

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 難浪 紀彦

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 近藤 智紀

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 井上 隆治

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 石田 昇

【発明者】

【住所又は居所】 名古屋市瑞穂区高辻町 1 4 番 1 8 号 日本特殊陶業株式会社内

【氏名】 大島 崇文

【特許出願人】

【識別番号】 000004547

【氏名又は名称】 日本特殊陶業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080816

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 朝道

【電話番号】 045-476-1131

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 030362

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9105125

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 COセンサ及びCO濃度測定方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第1測定室と、第2拡散律速部を介して前記第1測定室と連通する第2測定室と、第1プロトン伝導層に接して設けられ且つ第1測定室内に面して設けられた第1電極と、前記第1プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第1測定室外に設けられた第2電極と、第2プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第2測定室内に面して設けられた第3電極と、前記第2プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第2測定室外に設けられた第4電極と、前記第1拡散律速部、前記第1測定室、前記第2拡散律速部、前記第2測定室、前記第1プロトン伝導層、前記第2プロトン伝導層、前記第1電極、前記第2電極、前記第3電極及び前記第4電極を支持する支持体とを有し、

被測定ガスが前記第1拡散律速部を介して前記第1測定室内に導入され、

前記第1電極と前記第2電極間に第1所定電圧を印加することにより前記第1測定室内の水素が解離または分解もしくは反応してプロトンを発生させ、

発生したプロトンが前記第1プロトン伝導層を介して前記第1電極と前記第2電極との間で移動することにより前記第1測定室内の水素濃度が一定に制御され

水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスが前記第2拡散律速部を介して前記第2測定室内に導入されたときの、前記第3電極と前記第4電極間に生じる電気信号に基づいて被測定ガス中のCO濃度が求められることを特徴とするCOセンサ。

【請求項2】

請求項1記載のCOセンサであって、

前記電気信号が、前記第3電極と前記第4電極間に第2所定電圧を印加することにより前記第3電極と前記第4電極間に流れる電流値であることを特徴とするCOセンサ。

【請求項 3】

請求項 1 記載の CO センサであって、

前記電気信号が、前記第 3 電極と前記第 4 電極間に発生する起電力であることを特徴とする CO センサ。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか一記載の CO センサであって、

前記第 1 プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第 1 測定室外及び前記第 2 測定室外に設けられた第 1 参照電極を有し、

前記第 1 電極と前記第 1 参照電極間の電位が一定となるよう前記第 1 電極と前記第 2 電極間に前記第 1 所定電圧が印加されることを特徴とする CO センサ。

【請求項 5】

請求項 2 又は 4 記載の CO センサであって、

前記第 2 プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第 1 測定室外及び前記第 2 測定室外に設けられた第 2 参照電極を有し、

前記第 3 電極と前記第 2 参照電極間の電位が一定となるよう前記第 3 電極と前記第 4 電極間に前記第 2 所定電圧が印加されることを特徴とする CO センサ。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれか一記載の CO センサであって、

前記第 2 拡散律速部ないし前記第 2 測定室において、被測定ガス中の CO を含水素物と反応させることを特徴とする CO センサ。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか一記載の CO センサであって、

前記第 2 拡散律速部に触媒が充填されていることを特徴とする CO センサ。

【請求項 8】

請求項 7 記載の CO センサであって、

前記触媒を加熱するためのヒータを有することを特徴とする CO センサ。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか一記載の CO センサであって、

前記第 3 電極を加熱するためのヒータを有することを特徴とする CO センサ。

【請求項 1 0】

被測定ガス中の測定対象であるCOと一定濃度の水素とを含むガスを調製し、該ガス中のCOを含水素物と反応させて発生した水素ガスを分解ないし解離してプロトンが発生させ、発生したプロトンがプロトン伝導層を移動することによって流れるプロトンの限界電流値に基づいて前記被測定ガス中のCO濃度が求められることを特徴とするCOセンサ。

【請求項 1 1】

第1拡散律速部を介して第1測定室内に導入された被測定ガス中の水素を該第1測定室外に汲み出すこと、或いは、該第1測定室内に水素を汲み入れることにより該第1測定室内の水素濃度を一定に制御し、

水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスを第2拡散律速部に導入し、該第2拡散律速部において被測定ガス中のCOを含水素物と反応させて水素が発生させ、

発生した水素を含む前記第2拡散律速部内の被測定ガスを第2測定室内に導入し、

前記第2測定室内の水素濃度ないし水素量に基づいて被測定ガス中のCO濃度を求めることを特徴とするCO濃度測定方法。

【請求項 1 2】

第1拡散律速部を介して第1測定室内に導入された被測定ガス中の水素を該第1測定室外に汲み出すこと、或いは、該第1測定室内に水素を汲み入れることにより該第1測定室内の水素濃度を一定に制御し、

水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスを第2拡散律速部を介して、第2測定室内に導入し、

前記第2測定室において、被測定ガス中のCOを含水素物と反応させて水素が発生させ、

前記第2測定室内の水素濃度ないし水素量に基づいて被測定ガス中のCO濃度を求めることを特徴とするCO濃度測定方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、COセンサ及びCO濃度測定方法に関し、特に、燃料電池において燃料ガス中のCO濃度の測定に好適なCOセンサ及びCO濃度測定方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

地球規模の環境悪化が問題視される中、高効率で、クリーンな動力源として燃料電池の研究が近年盛んに行われている。その中で、自動車用の燃料電池としては、低温作動、高出力密度等の利点を有するという理由から、固体高分子型燃料電池（PEFC）が期待されている。この場合、燃料ガスとして、メタノール等の改質ガスの使用が有望であるが、温度、圧力等の条件によっては改質反応過程でCOが発生するため、改質ガス中にはCOが存在することとなる。しかし、COは燃料電池の燃料極触媒であるPt等を被毒してしまうため、改質ガス中のCO濃度を直接検知できるCOセンサが必要になってくる。また、このCOセンサには、水素リッチの雰囲気中での測定が可能であることが求められる。

## 【0003】

そこで、特開平8-327590号公報には、このような水素リッチガス中での測定が可能な一酸化炭素検出装置（COセンサ）が提案されている。この一酸化炭素検出装置は、電解質膜と、この電解質膜を挟持する2つの電極とを備え、一方の電極に被測定ガスを、他方の電極に大気を導入し、2つの電極間へ所定の負荷を接続した状態における電極間の電位からCO濃度を求めるものである。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記特開平8-327590号公報の装置においては、プロトン伝導性の電解質膜を挟んで設けられた二つの電極の電位からCO濃度を求めている。しかしながら、原理上、この電位は被測定ガス中の水素濃度に依存するため、水素濃度が変化した場合、CO濃度の正確な測定が困難であるという問題がある。

## 【0005】

本発明の目的は、被測定ガス中の水素濃度が変化した場合でも、CO濃度の正

確な測定が可能であるCOセンサ及びCO濃度測定方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、第1拡散律速部を介して被測定ガス雰囲気と連通する第1測定室と、第2拡散律速部を介して前記第1測定室と連通する第2測定室と、第1プロトン伝導層と、第2プロトン伝導層と、前記第1プロトン伝導層に接して設けられ且つ第1測定室内に面して設けられた第1電極と、前記第1プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第1測定室外に設けられた第2電極と、前記第2プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第2測定室内に面して設けられた第3電極と、前記第2プロトン伝導層に接して設けられ且つ前記第2測定室外に設けられた第4電極と、前記第1拡散律速部、前記第1測定室、前記第2拡散律速部、前記第2測定室、前記第1プロトン伝導層、前記第2プロトン伝導層、前記第1電極、前記第2電極、前記第3電極及び前記第4電極を支持する支持体とを有するCOセンサであって、被測定ガスが前記第1拡散律速部を介して前記第1測定室内に導入され、前記第1電極と前記第2電極間に第1所定電圧を印加することにより前記第1測定室内の水素が解離または分解もしくは反応してプロトンを発生させ、発生したプロトンが前記第1プロトン伝導層を介して前記第1電極と前記第2電極との間で移動することにより前記第1測定室内の水素濃度が一定に制御され、水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスが前記第2拡散律速部を介して前記第2測定室内に導入されたときの、前記第3電極と前記第4電極との間に生じる電気信号に基づいて被測定ガス中のCO濃度が求められることを特徴とするCOセンサを提供する。

【0007】

上記のCOセンサにおいて、前記電気信号として、第3電極と第4電極間に第2所定電圧を印加することにより両電極間に流れる電流値を用いることができ、また、第3電極と第4電極間に発生する起電力を用いることもできる。

【0008】

また、本発明は、被測定ガス中の測定対象であるCOと一定濃度の水素とを含むガスを調製し、該ガス中のCOを含水素物と反応させて発生した水素ガスを分



解ないし解離してプロトンを発生させ、発生したプロトンがプロトン伝導層を移動することによって流れるプロトンの限界電流値に基づいて前記被測定ガス中のCO濃度が求められることを特徴とするCOセンサを提供する。

## 【0009】

また、本発明は、第1拡散律速部を介して第1測定室内に導入された被測定ガス中の水素を該第1測定室外に汲み出すこと、或いは、該第1測定室内に水素を汲み入れることにより該第1測定室内の水素濃度を一定に制御し、水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスを第2拡散律速部に導入し、該第2拡散律速部において被測定ガス中のCOを含水素物と反応させて水素を発生させ、発生した水素を含む前記第2拡散律速部内の被測定ガスを第2測定室内に導入し、前記第2測定室内の水素濃度ないし水素量に基づいて被測定ガス中のCO濃度を求めることを特徴とするCO濃度測定方法を提供する。

## 【0010】

さらに、本発明は、第1拡散律速部を介して第1測定室内に導入された被測定ガス中の水素を該第1測定室外に汲み出すこと、或いは、該第1測定室内に水素を汲み入れることにより該第1測定室内の水素濃度を一定に制御し、水素濃度が制御された前記第1測定室内の被測定ガスを第2拡散律速部を介して第2測定室内に導入し、前記第2測定室において被測定ガス中のCOを含水素物と反応させて水素を発生させ、前記第2測定室内の水素濃度ないし水素量に基づいて被測定ガス中のCO濃度を求めることを特徴とするCO濃度測定方法を提供する。

## 【0011】

以下に、本発明によるCOセンサ及びCO濃度測定方法の測定原理を説明する。

## 【0012】

(1)第1拡散律速部を介して第1測定室内に被測定ガスが導入される。

## 【0013】

(2)第1電極と第2電極間に第1所定電圧を印加することにより、第1測定室内に導入された被測定ガス中の水素を解離または分解もしくは反応させ、プロトンとして第1測定室外に汲み出す。なお、第1所定電圧とは、被測定ガス中の水

素を解離または分解もしくは反応させて、プロトンが第1プロトン伝導層中を移動するのに少なくとも必要な電圧、好ましくは、プロトンの限界電流が流れるのに必要な電圧のことである。

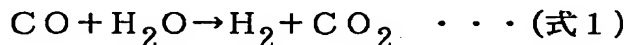
【0014】

(3)水素が汲み出されることにより水素濃度が制御された被測定ガスを第2拡散律速部へ導入する。

【0015】

(4)第2拡散律速部において、水素濃度が制御された被測定ガス中のCOを、下記の式1のように反応させて、水素を発生させる。なお、第2拡散律速部以外の場所、例えば、第2測定室において、下記の式1の反応を起こさせてもよい。

【0016】



【0017】

(5)上記の式1の反応により発生した水素を含む被測定ガスを第2測定室内に導入する。

【0018】

(6)第2測定室にて導入された被測定ガス中の水素(COの反応により発生した水素の他に、第1測定室から第2拡散律速部に導入された被測定ガス中の制御された濃度ないし量で存在する水素が含まれていてもよい)の濃度ないし量を測定することによってCO濃度を求める。

【0019】

[第2測定室における水素の濃度ないし量の測定方法1]

第3電極と第4電極間に第2所定電圧を印加することにより、第2測定室内に導入された被測定ガス中の水素を解離または分解もしくは反応させ、プロトンとして第2測定室外に汲み出す。なお、第2所定電圧とは、第2測定室内に導入された被測定ガス中の水素が解離または分解もしくは反応して、プロトンの限界電流が流れるのに少なくとも必要な電圧のことである。

【0020】

このとき、第3電極と第4電極間に流れる電流値が、COの反応により発生し

た水素の量、すなわち被測定ガス中のCO濃度に比例するため、この電流値に基づいてCO濃度の測定が可能となる。

【0021】

〔第2測定室における水素の濃度ないし量の測定方法2〕

第2測定室に導入された被測定ガス中の水素の濃度（第3電極上の水素濃度）と第4電極上の水素濃度との濃淡差に応じて第3電極と第4電極間に起電力が発生する。

【0022】

このとき、第4電極上の水素濃度が一定の場合、起電力はCOの反応により発生した水素の濃度、すなわち被測定ガス中のCO濃度に応じて変化するため、この起電力に基づいてCO濃度の測定が可能となる。

【0023】

ここで、本発明のCOセンサ及びCO濃度測定方法によれば、第1測定室において被測定ガス中の水素を汲み出すことにより第2測定室内に導入される被測定ガス中の水素濃度を制御するため、第3電極と第4電極間に流れる電流値もしくは発生する起電力は被測定ガス中の水素濃度に依存せず、CO濃度にのみ依存することとなる。従って、本発明によるCOセンサによれば、被測定ガス中の水素濃度の影響を受けることなくCO濃度の測定が可能となる。

【0024】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0025】

本発明の好ましい実施の形態に係るCOセンサは、プロトン伝導層に接して設けられ且つ第1、第2測定室外に設けられた第1参照電極を有する。このように第1参照電極を設けることによって、第1電極と第1参照電極間の電位が一定となるよう第1電極と第2電極間に印加される電圧を可変させることが可能となる。このため、温度等の測定条件変化により第1電極と第2電極間の抵抗が変化した場合においても、第1測定室における水素濃度の制御をより精度良く行うことができる。

## 【 0 0 2 6 】

本発明の好ましい実施の形態に係るCOセンサは、第3電極と第4電極間に流れる電流値からCO濃度を求める場合、プロトン伝導層に接して設けられ且つ第1、第2測定室外に設けられた第2参照電極を有する。このように第2参照電極を設けることによって、第3電極と第2参照電極間の電位が一定になるよう第3電極と第4電極間に印加される電圧を可変させることが可能となる。このため、温度等の測定条件変化により第3電極と第4電極間の抵抗が変化した場合においても、第3電極と第4電極間に流れる電流値から求められるCO濃度の測定をより精度良く行うことができる。

## 【 0 0 2 7 】

本発明の好ましい実施の形態に係るCOセンサにおいては、第2拡散律速部ないし第2測定室において、水素濃度が制御された被測定ガス中のCOを含水素物と反応させる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の好ましい実施の形態に係るCOセンサにおいては、第2拡散律速部に触媒が充填されている。更に、好ましくは、第2拡散律速部に充填されている触媒を加熱するためのヒータを設ける。このように、第2拡散律速部に触媒を設けることによって、上述の式1に示す反応が促進され、この結果、CO濃度の測定を精度良く行うことが可能となる。また、好ましくは、この触媒を加熱するヒータを設けることによって、上述の式1の反応を一層促進できる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の好ましい実施の形態に係るCOセンサにおいては、第3電極を加熱するヒータが設けられる。このように第3電極を加熱するヒータを設けることによって、上述の式1の反応を第3電極上で効果的に行わせることができ、第2拡散律速部の触媒がなくても、この反応が効果的に促進される。

本発明の好ましい実施の形態においては、プロトン伝導層として、パーフルオロスルホン酸樹脂膜等のフッ素系イオン交換樹脂膜を用いる。

## 【 0 0 3 0 】

## 【実施例】

以上説明した本発明の好ましい実施の形態をさらに明確化するために、以下図面を参照して、本発明の一実施例を説明する。

## 【0031】

## [第1実施例]

本発明の第1実施例を説明する。図1は、本発明の第1実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。

## 【0032】

図1を参照すると、本発明の第1実施例に係るCOセンサは、第1拡散律速部1を介して被測定ガス雰囲気と連通する第1測定室2と、触媒が充填された第2拡散律速部3を介して第1測定室2と連通する第2測定室4と、第1プロトン伝導層5と、第2プロトン伝導層9と、第1プロトン伝導層5に接して設けられ且つ第1測定室2内に面して設けられた第1電極7と、第1プロトン伝導層5に接して設けられ且つ第1測定室2外に設けられた第2電極8と、第2プロトン伝導層6に接して設けられ且つ第2測定室4内に面して設けられた第3電極9と、第2プロトン伝導層6に接して設けられ且つ第2測定室4外に設けられた第4電極10と、第2拡散律速部を加熱するヒータ14と、第1拡散律速部1、第1測定室2、第2拡散律速部3、第2測定室4、第1プロトン伝導層5、第2プロトン伝導層6、第1電極7、第2電極8、第3電極9、第4電極10及びヒータ14を支持する支持体11とを有する。なお、本実施例では、支持体11は3つの層により構成されている。

## 【0033】

さらに、このCOセンサの素子構造について詳細に説明すると、支持体11の上側に、第2プロトン伝導層6と2層目の支持体11に囲まれて、第2測定室4が形成され、支持体11の下側に、第1プロトン伝導層5と2層目の支持体11に囲まれて、第1測定室2がそれぞれ形成されている。第1拡散律速部1及び第2拡散律速部3は、2層目の支持体11にそれぞれ形成されている。ヒータ14は、2層目の支持体11に内蔵され且つ第2拡散律速部3の周囲に形成されている。第1電極7と第2電極8は第1プロトン伝導層5を挟んで対向し、第3電極

9と第4電極10は第2プロトン伝導層6を挟んで対向している。3層目の支持体11には第1空孔12、1層目の支持体11には第2空孔13がそれぞれ形成されている。第1空孔12は第1電極7及び被測定ガス雰囲気面に面し、第2空孔13は第4電極10及び被測定ガス雰囲気面に面している。また、1層目と3層目の支持体11が、素子全体を上下から挟み込んでいる。

## 【0034】

次に、このCOセンサの制御構成について説明すると、第1電極7と第2電極8はそれぞれリード部を介して回路に接続され、第1定電圧源15により第1電極7と第2電極8間に第1所定電圧を印加すること、及び第1電流計16により第1電極7と第2電極8間に第1プロトン伝導層5を介して流れる電流を測定することができる。同様に、第3電極9と第4電極10もそれぞれリード部を介して回路に接続され、第2定電圧源17により第3電極9と第4電極10間に第2所定電圧を印加すること、及び第2電流計18により第3電極9と第4電極10間に第2プロトン伝導層6を介して流れる電流を測定することができる。また、ヒータ14もリード部を介してヒータ電源19に接続されている。

## 【0035】

プロトン伝導層は比較的低温で作動する物が良く、例えば、フッ素系イオン交換樹脂膜であるNafion（デュポン社の商標）等を用いる。

## 【0036】

電極は、プロトン伝導層に接する側にPt等の触媒を担持したカーボン等の多孔質材料で構成する。

## 【0037】

支持体は、絶縁体から構成され、例えば、アルミナ等のセラミックスまたは樹脂等から構成する。

## 【0038】

拡散律速部は、連通気孔を有する多孔質なアルミナセラミックス等から形成することができる。或いは、極細の孔としても良い。第2拡散律速部に充填する触媒はアルミナまたはカーボン等の多孔質担体への担持により形成するか、触媒粉体をそのまま充填しても良い。

## 【0039】

プロトン伝導層と電極は物理的に支持体により挟み込んで接触させるだけでも良いが、ホットプレスにより接着しても良い。

## 【0040】

以上説明したCOセンサを用いたCO濃度測定方法を説明する。すなわち、第1拡散律速部1を介して第1測定室2内に導入された被測定ガス中の水素を、第1電極7と第2電極8間に第1所定電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させる。これにより発生したプロトンを第1プロトン伝導層5を介して第1電極7から第2電極8へ移動させること、或いは（例えば、被測定ガス中の水素濃度がきわめて低い場合）プロトンを第2電極8から第1電極7へ移動させることにより、第1測定室2内の水素濃度を一定に制御する。このように水素濃度が制御された被測定ガス中のCOを第2拡散律速部3にて反応させ、発生した水素を含む被測定ガスを第2測定室4内に導入し、第3電極9と第4電極10間に第2所定電圧を印加する。これにより、第3電極9と第4電極10間に流れる電流値（プロトンの限界電流値）に基づいて、被測定ガス中のCO濃度が求められる。

## 【0041】

## [第2実施例]

本発明の第2実施例を説明する。この第2実施例に係るCOセンサは、第1参照電極を有するタイプのものである。なお、この第2実施例においては、説明の重複を避けるため、第2実施例に係るCOセンサと前記第1実施例に係るCOセンサとが同様の構成ないし機能を有する点については、適宜前記第1実施例の記載を参照することができるものとし、又前記第1実施例に係るCOセンサが有する要素と同様の構成ないし機能を有する第2実施例に係るCOセンサの要素については、基本的に、前記第1実施例と同じ参照符号を付すものとし、主として、前記第1実施例との相違点について、詳細に説明するものとする。

## 【0042】

図2は、本発明の第2実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図2を参照すると、このCOセ

ンサは、第1参照電極21を有している。詳細には、第1参照電極21は、第1プロトン伝導層5に接して且つ第1測定室2外及び第2測定室4外に設けられ、特に、被測定ガス中の水素濃度変化による影響が小さくなるように形成されている。

#### 【0043】

第1電極7、第2電極8、第1参照電極21はそれぞれリード部を介して回路に接続されており、第1電位計22によって測定できる第1電極7と第1参照電極21間の電位（符号23は第1電極7と第1参照電極21間の電位を示す制御信号を示す）がある一定の値になるよう、第1可変電圧源24によって第1電極7と第2電極8間に十分な電圧（第1所定電圧）が印加され、その際、第1電流計25によって、第1電極7と第2電極8間に流れる電流値が測定できるように構成されている。

#### 【0044】

好ましくは、第1参照電極21近傍の水素濃度をより安定化させるために、第1参照電極21を自己生成基準極とするのが良い。その方法としては、第1電極7から第1参照電極21へ一定な微小電流を流し（プロトンを伝導させ）、第1参照電極21近傍で発生した水素ガスの一部を、支持体11に設けた所定の漏出抵抗部（例えば極細な孔等）を介して外部に漏出するようにすればよい。

#### 【0045】

以上説明したCOセンサによれば、第1電極7と第1参照電極21間の電位に基づいて、第1電極7と第2電極8間に印加される電圧を可変できるため、被測定ガス温度の変化ないし素子自体の温度変化により、第1電極7と第2電極8間の抵抗が上昇した場合は高い電圧を印加し、当該抵抗が低下した場合は低い電圧を印加しといったように、適宜最適な電圧印加が可能である。また、第1電極7と第1参照電極21間の電位を一定に制御することにより、第1電極7上の水素濃度を常に一定に制御可能であるため、第1測定室2における水素濃度の制御をより精度良く行うことができる。

#### 【0046】

[第3実施例]



本発明の第3実施例を説明する。この第3実施例に係るCOセンサは、第1参照電極に加えて、第2参照電極を有するタイプのものである。なお、この第3実施例においては、説明の重複を避けるため、第3実施例に係るCOセンサと前記第2実施例に係るCOセンサとが同様の構成ないし機能を有する点については、適宜前記第2実施例の記載を参照することができるものとし、又前記第2実施例に係るCOセンサが有する要素と同様の構成ないし機能を有する第3実施例に係るCOセンサの要素については、基本的に、前記第2実施例と同じ参照符号を付すものとし、主として、前記第2実施例との相違点について、詳細に説明するものとする。

## 【0047】

図3は、本発明の第3実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図3を参照すると、このCOセンサは、第1参照電極21に加えて、第2参照電極27を有している。詳細には、第2参照電極27は、第2プロトン伝導層6に接して且つ第1測定室2外及び第2測定室4外に設けられ、特に、被測定ガス中の水素濃度変化による影響が小さくなるように形成されている。

## 【0048】

第3電極9、第4電極10、第2参照電極27はそれぞれリード部を介して回路に接続されており、第2電位計28によって測定可能な第3電極9と第2参照電極27間の電位（符号29は第3電極7と第2参照電極27間の電位を示す制御信号を示す）がある一定の値になるよう、第2可変電圧源30によって第3電極9と第4電極10間に十分な電圧（第2所定電圧）が印加され、その際、第2電流計31によって、第3電極9と第4電極10間に流れる電流が測定できるように構成されている。

## 【0049】

好ましくは、第2参照電極27近傍の水素濃度をより安定化させるために、第2参照電極27を自己生成基準極とするのが良い。その方法としては、第3電極9から第2参照電極27へ一定な微小電流を流し（プロトンを伝導させ）、第2参照電極27近傍で発生した水素ガスの一部を、支持体11に設けた所定の漏出

抵抗部（例えば極細な孔等）を介して外部に漏出するようにすればよい。

#### 【0050】

以上説明したCOセンサによれば、第3電極9と第2参照電極27間の電位に基づいて、第3電極9と第4電極10間に印加される電圧を可変できるため、被測定ガス温度の変化ないし素子自体の温度変化により、第3電極9と第4電極10間の抵抗が上昇した場合は高い電圧を印加し、当該抵抗が低下した場合は低い電圧を印加しといったように、適宜最適な電圧印加が可能である。また、第3電極9と第2参照電極27間の電位を一定に制御することにより、第3電極9上の水素濃度を常に一定に制御可能であるため、第3電極9と第4電極10間に流れる電流値に基づいて求められるCO濃度の測定をより精度良く行うことができる。

#### 【0051】

##### 〔測定例1〕

以上説明した本発明の第3実施例に係るCOセンサを用いて、CO濃度を測定した。図4は、この測定例1の結果を説明するためのグラフであって、同図中、縦軸は、第3電極と第4電極間に流れる電流値、横軸は被測定ガス中のCO濃度（真値）を示している。この測定例1においては、第1電極と第1参照電極間の電位、及び第3電極と第2参照電極間の電位が200mVとなるよう制御した。また、第1参照電極は第1電極から、第2参照電極は第3電極からそれぞれ一定の微小電流を流すことにより、第1参照電極及び第2参照電極を自己生成基準極とした。また、ヒータにより、第2拡散律速部の温度が120℃となるよう加熱した。その他の測定条件は、下記に示すとおりである。

#### 【0052】

##### 〔測定例1の測定条件、COセンサの寸法、材質〕

##### （材質）

- ・プロトン伝導層：N a f i o n（商品名、デュポン社製）膜
- ・電極：Ptを担持したカーボン粉が表面に塗布されたカーボンペーパー
- ・支持体：リード部、ヒータおよび第1、第2拡散律速部が表面もしくは内部に形成されたアルミナセラミックス基板

- ・第2拡散律速部に充填した触媒の成分：Pt

(寸法)

- ・長さ：40mm、厚み：6mm、幅：7mm(素子部)

(製造方法)

(1)プロトン伝導層と電極の接合

- ・Ptを担持したカーボン粉が表面に塗布されたカーボンペーパーからなる電極とNafion膜をホットプレスにより接合。

(2)支持体の製造方法

- ・アルミナ質グリーンシート上に、リード部およびヒータ部となるPtを主成分とする金属ペーストを所定位置にそれぞれスクリーン印刷する。
- ・さらに、所定の形状になるようそれぞれ部分的に打ち抜きを行った後、複数のグリーンシートを積層圧着し、焼成する。
- ・拡散律速部は、成形シートを打ち抜くことにより形成するか、焼成後レーザ加工等により形成する。
- ・第2拡散律速部の触媒は、グリーンシートに形成された孔に充填し一体焼成するか、あるいは焼成後に充填する。

(被測定ガスの成分、温度等)

- ・ガス組成： $\text{CO}=0\sim1000\text{ppm}$ 、 $\text{H}_2=50\%$ 、 $\text{CO}_2=15\%$ 、 $\text{H}_2\text{O}=25\%$ 、 $\text{N}_2=\text{bal.}$
- ・ガス温度：80℃
- ・ガス流量：10L/min

【0053】

図4より、CO濃度の増加と共に、第3電極と第4電極間に流れる電流値が直線的に変化していることから、本発明によるCOセンサを用いて、精度の高いCO濃度測定が可能であることが分かる。

【0054】

[第4実施例]

本発明の第4実施例を説明する。この第4実施例に係るCOセンサは、第3電極を加熱するヒータを有するものである。なお、この第4実施例においては、説

明の重複を避けるため、第4実施例に係るCOセンサと前記第1実施例に係るCOセンサとが同様の構成ないし機能を有する点については、適宜前記第1実施例の記載を参照することができるものとし、又前記第1実施例に係るCOセンサが有する要素と同様の構成ないし機能を有する第4実施例に係るCOセンサの要素については、基本的に、前記第1実施例と同じ参照符号を付すものとし、主として、前記第1実施例との相違点について、詳細に説明するものとする。

## 【0055】

図5は、本発明の第4実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図5を参照すると、このCOセンサは、第2拡散律速部32が空孔とされ、第3電極9を加熱できるよう、2層目の支持体11の第3電極9近傍にヒータ33が内蔵されている（ヒータ33が2層目の支持体11の第2測定室4側に設置されている）。ヒータ33には、ヒータ電源34から電力が供給される。

## 【0056】

このようなヒータ33によって、第3電極9を加熱することにより、第3電極9が担持する触媒の作用が向上され、上述の式1の反応が促進される。

## 【0057】

## [第5実施例]

本発明の第5実施例を説明する。この第5実施例に係るCOセンサは、第1参照電極（第2実施例参照）と、第3電極を加熱するヒータ（第4実施例参照）を有するものである。なお、この第5実施例においては、説明の重複を避けるため、第5実施例に係るCOセンサと前記第2ないし第4実施例に係るCOセンサとが同様の構成ないし機能を有する点については、適宜前記第2ないし第4実施例の記載を参照することができるものとし、又前記第2ないし第4実施例に係るCOセンサが有する要素と同様の構成ないし機能を有する第5実施例に係るCOセンサの要素については、基本的に、前記第2ないし第4実施例と同じ参照符号を付すものとし、主として、前記第2ないし第4実施例との相違点について、詳細に説明するものとする。

## 【0058】

図6は、本発明の第5実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図6を参照すると、このCOセンサは、第2拡散律速部32が空孔とされ、第3電極9を加熱できるように、2層目の支持体11の第3電極9近傍にヒータ33が内蔵されている（ヒータ33が2層目の支持体11の第2測定室4側に設置されている）。加えて、このCOセンサは、第1参照電極21を有し、この第1参照電極21は、第1プロトン伝導層5に接して且つ第1測定室2外及び第2測定室4外に設けられ、特に、被測定ガス中の水素濃度変化による影響が小さくなるように形成されている。

【0059】

## 〔第6実施例〕

本発明の第6実施例を説明する。図7は、本発明の第6実施例に係るCOセンサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図7を参照すると、この第6実施例に係るCOセンサは、第1参照電極21（第2実施例参照）及び第2参照電極（第3実施例参照）27と、第3電極9を加熱するヒータ33（第4実施例参照）を有するものである。これらの構成及び機能については、第2実施例、第3実施例及び第4実施例の記載によって、明らかにされているから、説明の重複を避けるため、この第6実施例においてはこれら第2実施例、第3実施例及び第4実施例の記載を参照することができるものとする。

【0060】

## 〔第7実施例〕

本発明の第7実施例を説明する。この第7実施例に係るCOセンサは、第3電極と第4電極間に発生する起電力によりCO濃度を求めるタイプのものである（第8～10実施例に係るCOセンサもこれと同様のタイプのものである）。なお、この第7実施例においては、説明の重複を避けるため、第7実施例に係るCOセンサと前記第1実施例に係るCOセンサとが同様の構成ないし機能を有する点については、適宜前記第1実施例の記載を参照することができるものとし、又前記第1実施例に係るCOセンサが有する要素と同様の構成ないし機能を有する第7実施例に係るCOセンサの要素については、基本的に、前記第1実施例と同じ

参照符号を付すものとし、主として、前記第 1 実施例との相違点について、詳細に説明するものとする。

【0061】

図 8 は、本発明の第 7 実施例に係る CO センサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図 8 を参照すると、この CO センサは、第 4 電極 36 が被測定ガス中の水素濃度変化による影響が小さくなるように形成されている。

【0062】

第 3 電極 35 と第 4 電極 36 はそれぞれリード部を介して第 1 電位計 37 に接続され、第 2 プロトン伝導層 6 を介して第 3 電極 35 と第 4 電極 36 間に発生する起電力を測定することができるよう構成されている。

【0063】

以上説明した CO センサを用いた CO 濃度測定方法を説明する。すなわち、第 1 拡散律速部 1 を介して第 1 測定室 2 内に導入された被測定ガス中の水素を、第 1 電極 7 と第 2 電極 8 間に第 1 所定電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させる。これにより発生したプロトンを第 1 プロトン伝導層 5 を介して第 1 電極 7 から第 2 電極 8 へ移動させること、或いは（例えば、被測定ガス中の水素濃度がきわめて低い場合）、プロトンを第 2 電極 8 から第 1 電極 7 へ移動させることにより、第 1 測定室 2 内の水素濃度を一定に制御する。このように水素濃度が制御された被測定ガス中の CO を第 2 拡散律速部 3 にて反応させ、発生した水素を含む被測定ガスを第 2 測定室 4 内に導入する。このとき発生した水素の濃度に応じて第 3 電極 35 と第 4 電極 36 間に発生する起電力が変化するため、第 3 電極 35 と第 4 電極 36 間の起電力に基づいて、被測定ガス中の CO 濃度が求められる。

【0064】

[第 8 実施例]

本発明の第 8 実施例を説明する。図 9 は、本発明の第 8 実施例に係る CO センサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図 9 を参照すると、この第 8 実施例に係る CO センサは、第 7 実施例の CO セ

ンサが有する構成に加えて、第 1 参照電極 2 1（第 2 実施例参照）を有するものである。この第 1 参照電極 2 1 の構成及び機能については第 2 実施例、及び第 8 の実施例に係る CO センサを用いた測定方法については第 7 実施例の記載によって、明らかにされているから、説明の重複を避けるため、この第 8 実施例においてはこれら第 2 実施例及び第 7 実施例の記載を参照することができるものとする。

## 【 0 0 6 5 】

## 〔第 9 実施例〕

本発明の第 9 実施例を説明する。図 1 0 は、本発明の第 9 実施例に係る CO センサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図 1 0 を参照すると、この第 9 実施例に係る CO センサは、第 7 実施例の CO センサと比べると、第 3 電極 3 5 を加熱するヒータ 3 3（第 4 実施例参照）を有する点が異なる。ヒータ 3 3 の構成及び機能については第 4 実施例、及びこの第 8 の実施例に係る CO センサを用いた測定方法については第 7 実施例の記載によって、明らかにされているから、説明の重複を避けるため、この第 9 実施例においてはこれら第 4 実施例及び第 7 実施例の記載を参照することができるものとする。

## 【 0 0 6 6 】

## 〔第 1 0 実施例〕

本発明の第 1 0 実施例を説明する。図 1 1 は、本発明の第 1 0 実施例に係る CO センサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図 1 1 を参照すると、この第 1 0 実施例に係る CO センサは、第 7 実施例の CO センサと比べると、第 1 参照電極 2 1（第 2 実施例参照）と第 3 電極 3 5 を加熱するヒータ 3 3（第 4 実施例参照）を有する点が異なる。これらの構成及び機能については第 2 実施例及び第 4 実施例、さらにこの第 1 0 実施例に係る CO センサを用いた測定方法については第 7 実施例の記載によって、明らかにされているから、説明の重複を避けるため、この第 1 0 実施例においてはこれら第 2 実施例、第 4 実施例及び第 7 実施例の記載を参照することができるものとする。

## 【 0 0 6 7 】

## 〔第 1 1 実施例〕

本発明の第 1 1 実施例を説明する。この第 1 1 実施例に係る CO センサは、第 1 及び第 2 のプロトン伝導層が共通化され、測定室及び電極等が対称的に配置されている点で、前記第 1 ～第 1 0 実施例と異なっている。なお、この第 1 1 実施例に係る CO センサが、前記第 1 ～第 1 0 実施例に係る CO センサと共通の構成及び機能を有する点については（例えば、測定方法については前記第 1 実施例参照）、前記第 1 ～第 1 0 実施例の説明の該当箇所を適宜参照することができるものとし、以下、主として、この第 1 1 実施例に係る CO センサと前記第 1 ～第 1 0 実施例に係る CO センサの相違点について説明する。

## 【 0 0 6 8 】

図 1 2 は、本発明の第 1 1 実施例に係る CO センサの構造を説明するための図であって、センサ素子を切断した断面を示している。図 1 2 を参照すると、支持体 1 1 の内側において、一侧に第 1 測定室 2、他側に第 2 測定室 4 が形成されている。第 1 測定室 2 は被測定ガス雰囲気と第 1 拡散律速部 1 を介して連通し、第 1 測定室と第 2 測定室 4 は第 2 拡散律速部 3 を介して連通している。第 2 拡散律速部 3 近傍の支持体 1 1 中にはヒータ 4 1 が埋設され、ヒータ 4 1 にはヒータ電源 4 2 より電力が供給される。さらに、支持体 1 1 にはプロトン伝導層 4 0 が支持されている。プロトン伝導層 4 0 上の一側には、第 1 電極、第 2 電極 7、8 が配置され、同他側には第 3 電極 9、第 4 電極 1 0 が配置されている。第 1 電極 7 と第 2 電極 8、又第 3 電極 9 と第 4 電極 1 0 は、プロトン伝導層 4 0 を挟んでそれぞれ対向している。第 2 電極 8 は空孔 1 2 a、第 4 電極 1 0 は空孔 1 2 b を介して外部と連通している。

## 【 0 0 6 9 】

なお、この第 1 1 実施例に係る CO センサは、第 3 電極 9 と第 4 電極 1 0 間に流れるプロトン電流に基づいて水素ガス濃度を測定するよう構成されているが、例えば、前記第 7 実施例で説明したように、第 3 電極 9 と第 4 電極 1 0 間に発生する起電力（水素ガス濃度の濃淡差による）に基づいて水素ガス濃度を測定するよう構成することもできる。



【 0 0 7 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、被測定ガス中の水素濃度が変化した場合でも、CO濃度の正確な測定が可能であるCOセンサ及びCO濃度測定方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 2】

本発明の第 2 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 3】

本発明の第 3 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 4】

本発明の第 3 実施例に係るCOセンサを用いた測定例 1 の結果を説明するための図である。

【図 5】

本発明の第 4 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 6】

本発明の第 5 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 7】

本発明の第 6 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 8】

本発明の第 7 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 9】

本発明の第 8 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 1 0】

本発明の第 9 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 1 1】

本発明の第 1 0 実施例に係るCOセンサを説明するための図である。

【図 1 2】

本発明の第 1 1 実施例に係る C O センサを説明するための図である。

【符号の説明】

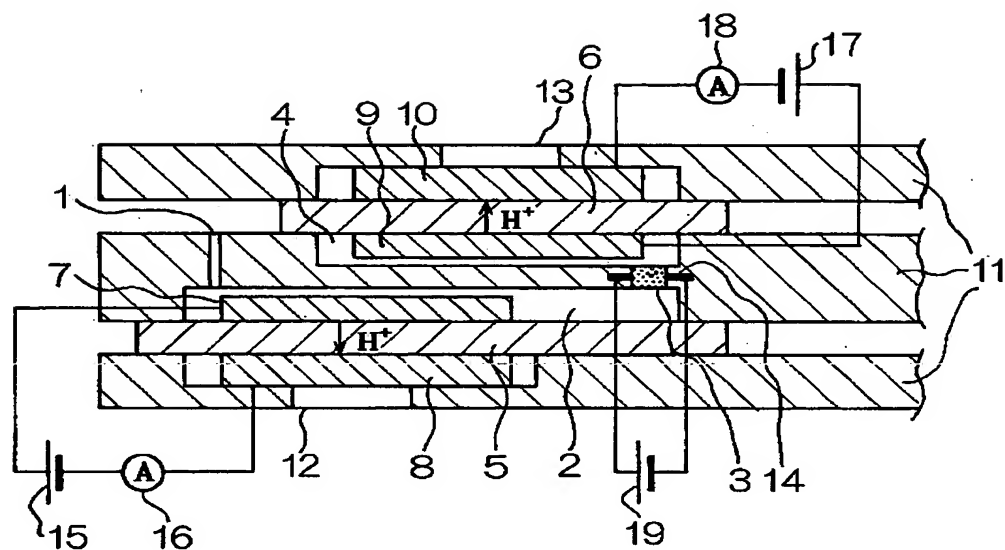
- 1 第 1 拡散律速部
- 2 第 1 測定室
- 3 第 2 拡散律速部 (触媒充填)
- 4 第 2 測定室
- 5 第 1 プロトン伝導層
- 6 第 2 プロトン伝導層
- 7 第 1 電極
- 8 第 2 電極
- 9 第 3 電極
- 1 0 第 4 電極
- 1 1 支持体
- 1 2 第 1 空孔
- 1 3 第 2 空孔
- 1 4 ヒータ
- 1 5 第 1 定電圧源
- 1 6 第 1 電流計
- 1 7 第 1 定電圧源
- 1 8 第 1 電流計
- 1 9 ヒータ電源
- 2 1 第 1 参照電極
- 2 2 第 1 電位計
- 2 3 第 1 電極と第 1 参照電極間の電位を示す制御信号
- 2 4 第 1 可変電圧源
- 2 5 第 1 電流計
- 2 7 第 2 参照電極
- 2 8 第 2 電位計
- 2 9 第 3 電極と第 2 参照電極間の電位を示す制御信号

- 3 0 第 2 可変電圧源
- 3 1 第 2 電流計
- 3 2 第 2 拡散律速部
- 3 3 ヒータ
- 3 4 ヒータ電源
- 3 5 第 3 電極
- 3 6 第 4 電極
- 3 7 第 1 電位計
- 4 0 プロトン伝導層 (第 1 及び第 2 のプロトン伝導層が共通化されたもの)
- 4 1 ヒータ
- 4 2 ヒータ電源

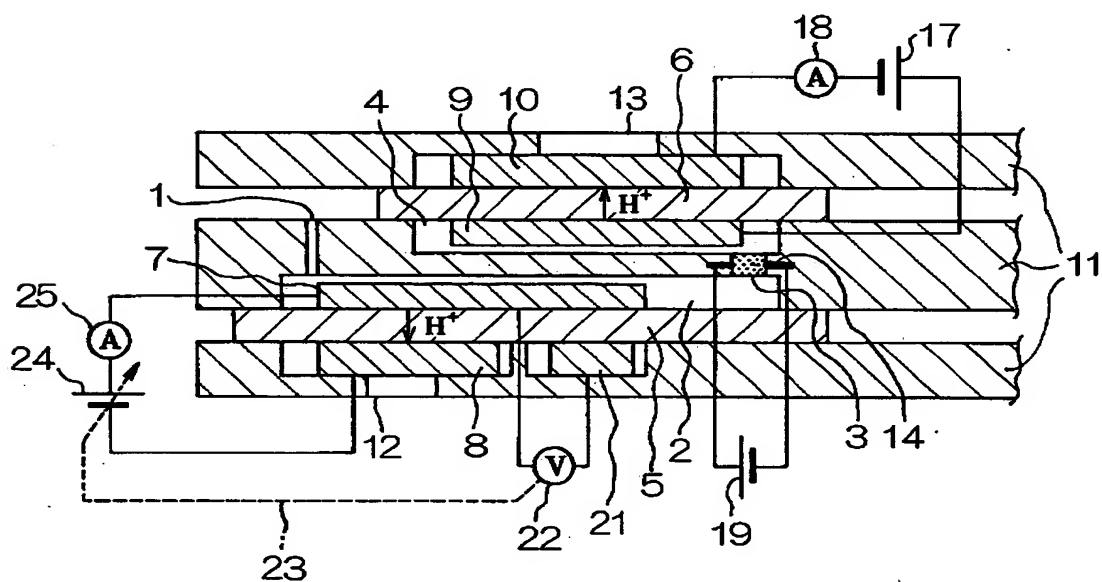
【書類名】

図面

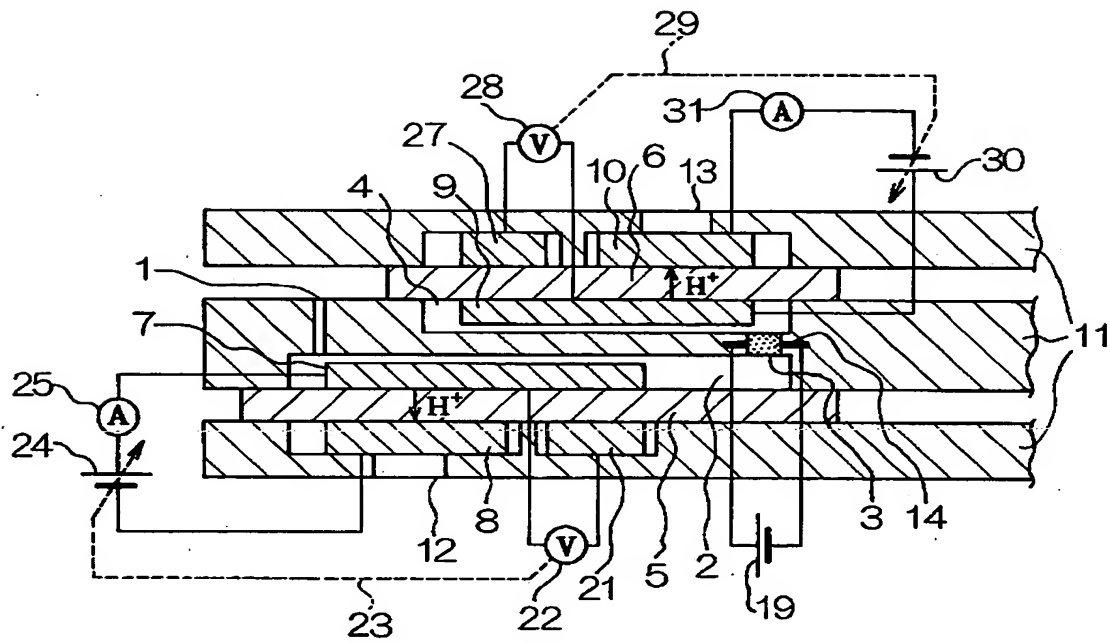
【図 1】



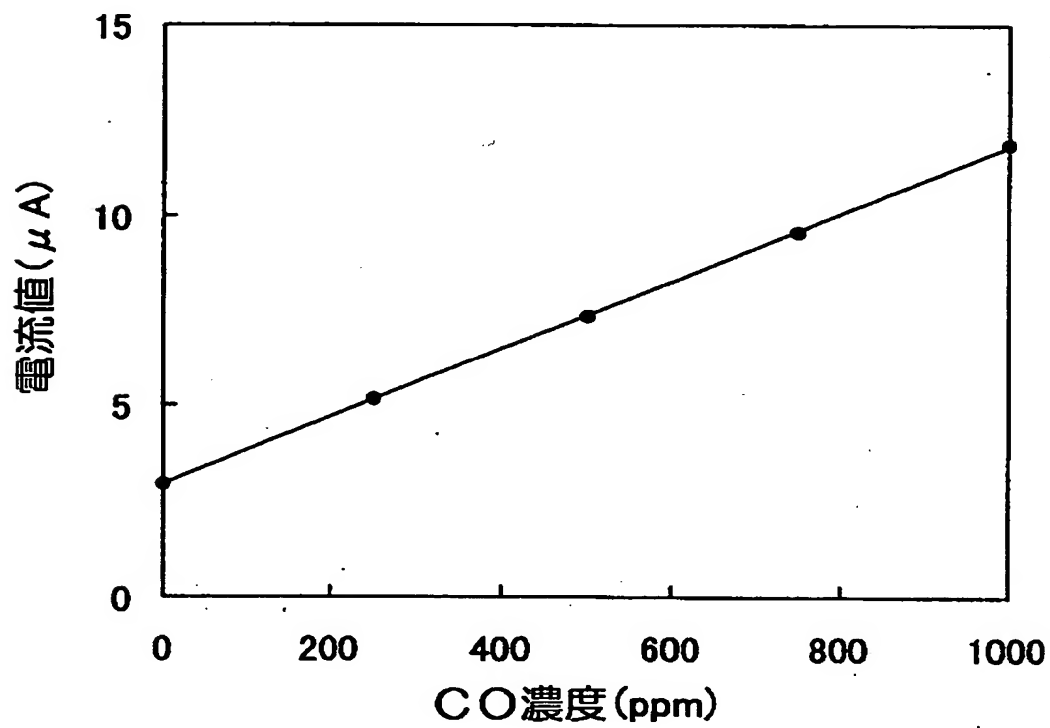
【図 2】



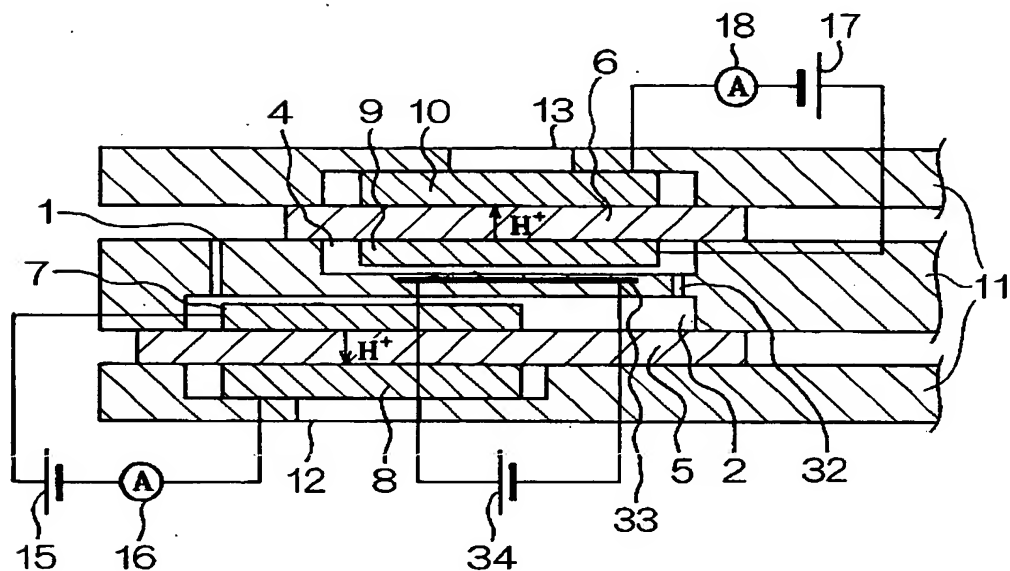
【図3】



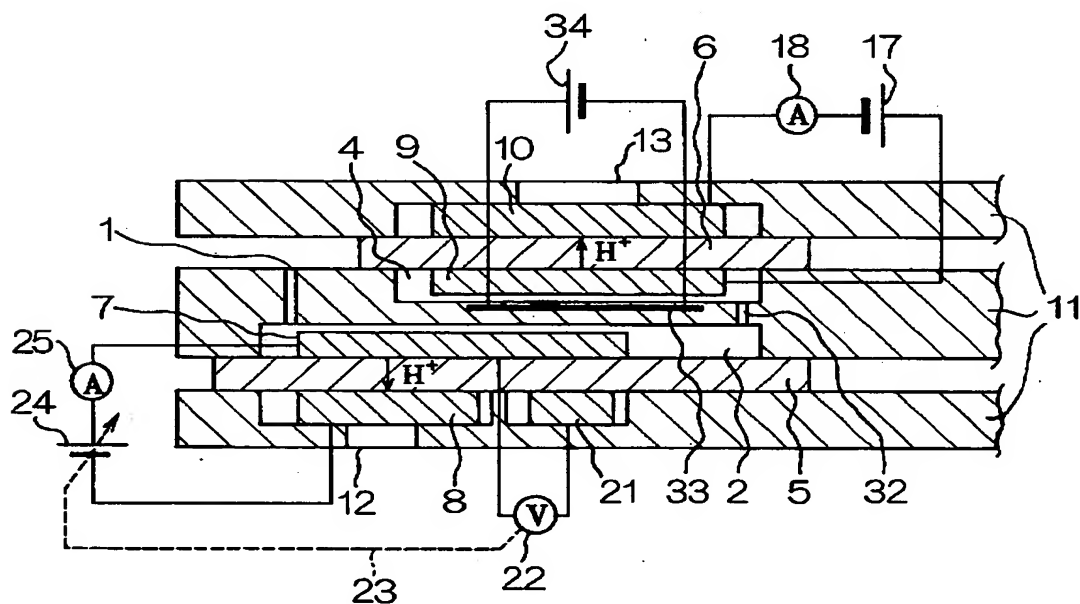
【図4】



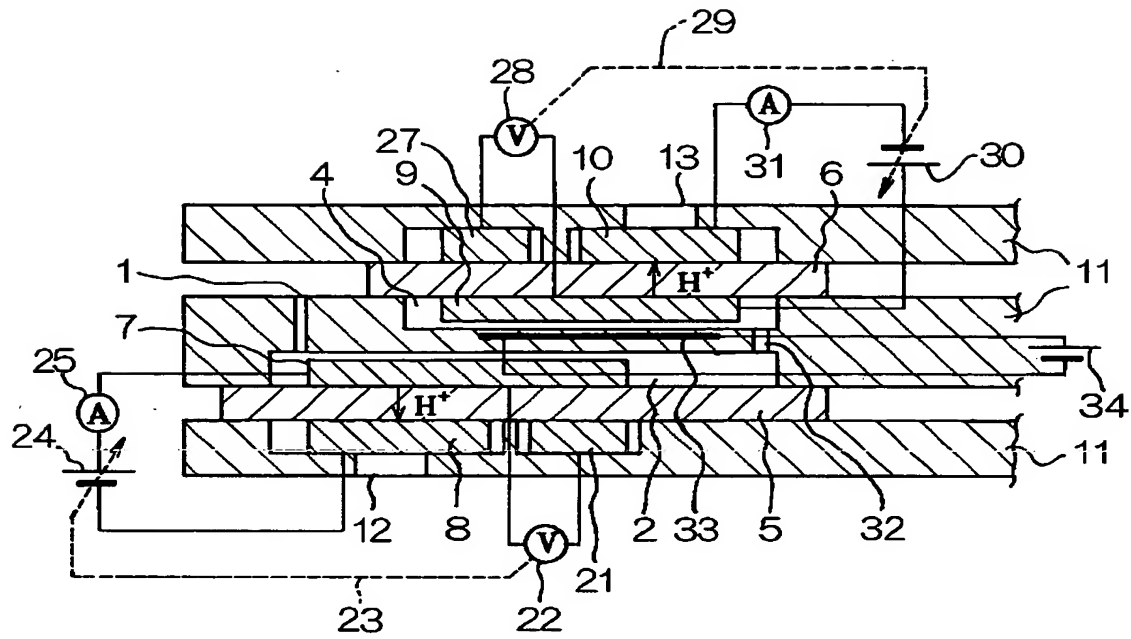
【図 5】



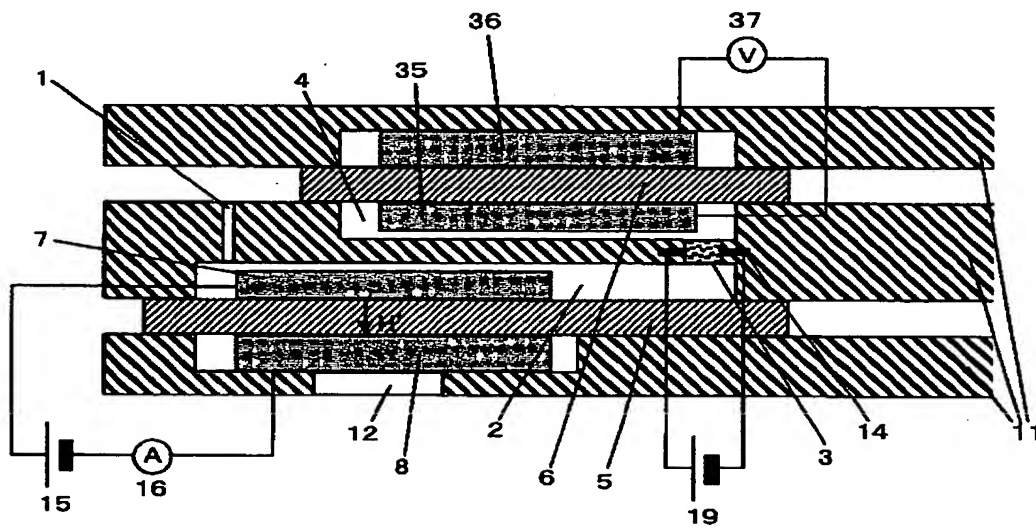
【図 6】



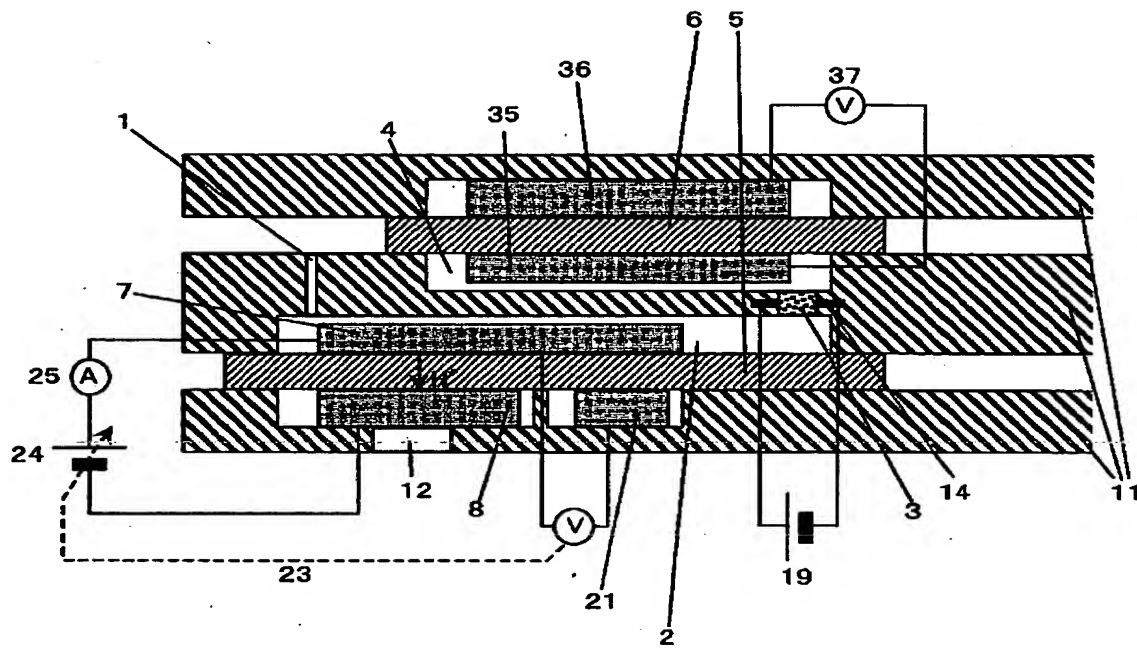
【図 7】



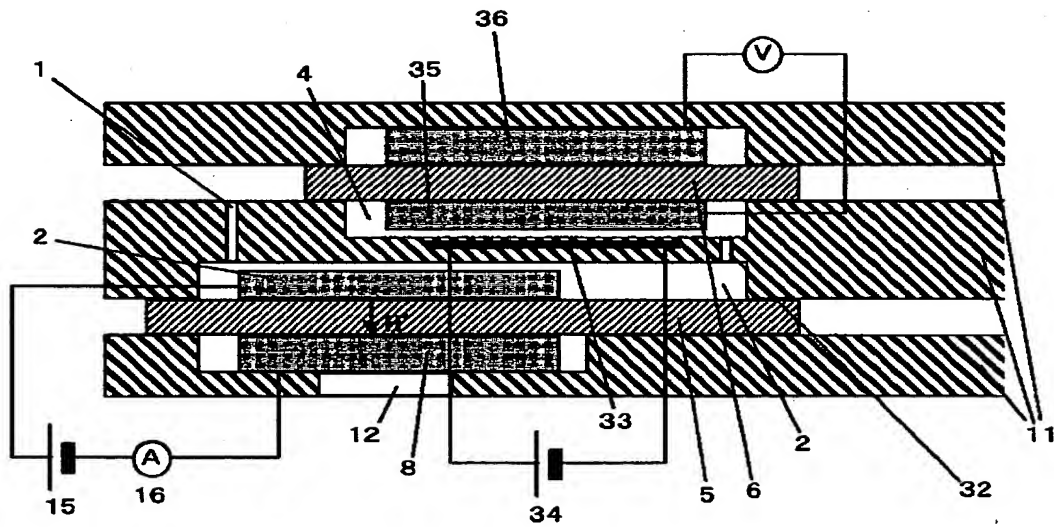
【図 8】



【図 9】

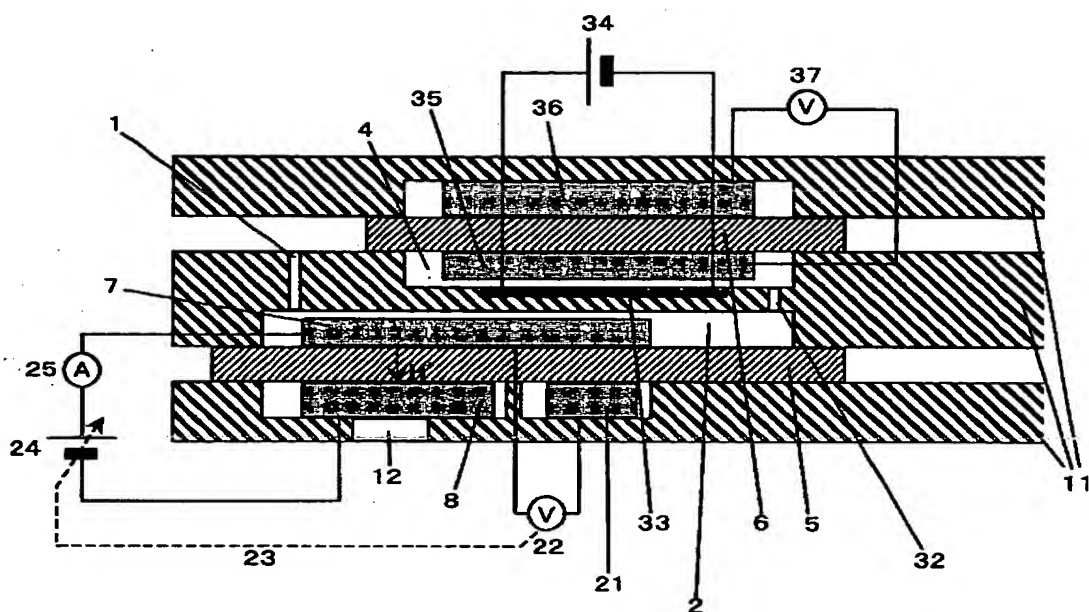


【図 10】

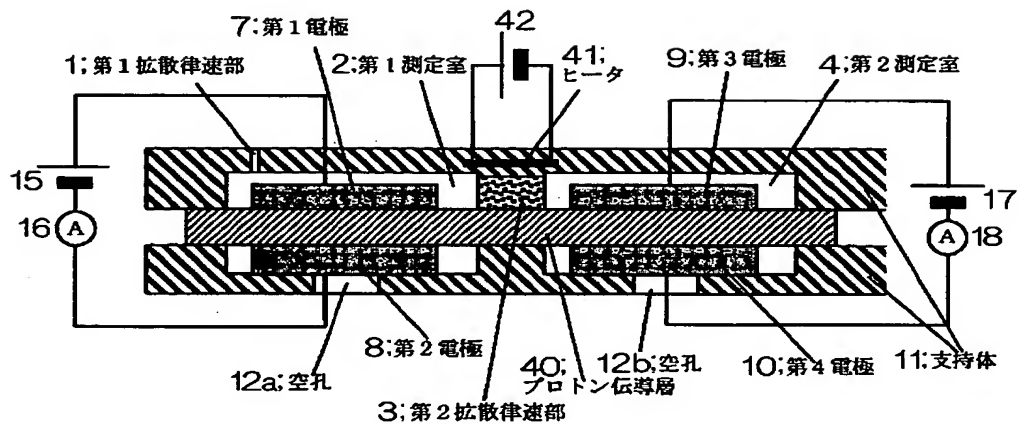




【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

被測定ガス中の水素濃度が変化した場合でも、CO濃度の正確な測定が可能であるCOセンサ及びCO濃度測定方法を提供する。

【解決手段】

第1拡散律速部1を介して第1測定室2内に導入された被測定ガス中の水素を、第1電極7と第2電極8間に第1所定電圧を印加することにより解離または分解もしくは反応させる。これにより発生したプロトンを第1プロトン伝導層5を介して第1電極7から第2電極8へ移動させること、或いは（例えば、被測定ガス中の水素濃度がきわめて低い場合）、プロトンを第2電極8から第1電極7へ移動させることにより、第1測定室2内の水素濃度を一定に制御する。このように水素濃度が制御された被測定ガスを第2拡散律速部3を介して第2測定室4内に導入し、第3電極9と第4電極10間に第2所定電圧を印加する。これにより、第3電極9と第4電極10間に流れる電流値（プロトンの限界電流値）に基づいて、被測定ガス中のCO濃度が求められる。或いは、第3電極9と第4電極10間に発生する起電力に基づき、被測定ガス中のCO濃度を求める。

【選択図】

図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004547]

1. 変更年月日	1990年 8月 8日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号
氏 名	日本特殊陶業株式会社